

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)Applicant(s): **Yasushi AKIYAMA et al.**

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713Invention: **COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME****SEP 16 2005****PATENT & TRADEMARK OFFICE**I hereby certify that this **JP 09-090615 - 10 Pages***(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on **September 14, 2005***(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)**(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-90615

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/004	506		G 03 F 7/004	506
7/11	501		7/11	501
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	569 F 574

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全10頁)

(21)出願番号 特願平7-284281

(22)出願日 平成7年(1995)9月27日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 土谷 純司

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 聰

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 竹村 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜材料及びパターン形成方法

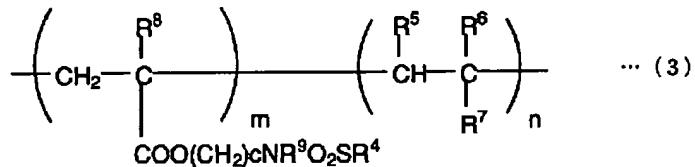
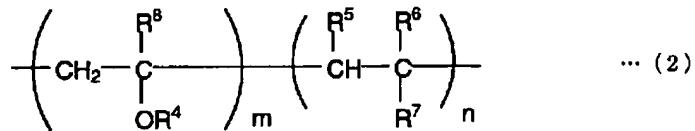
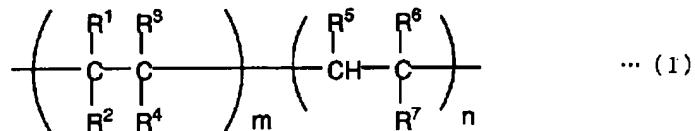
(57)【要約】

【課題】 微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成し、安価で、環境に安全な反射防止膜材料及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基盤上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜において、水に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基盤上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜において、下記一般式(1)～



(式中、R¹、R²はそれぞれ水素原子又はフッ素原子、R³は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、R⁴は-(CH₂)_a(CF₂)_bX又は-_aCR¹OR¹、R⁵は水素原子、メチル基、カルボキシル基、R⁶は水素原子、メチル基、カルボキシル基、-CH₂COOH、R⁷はカルボキシル基、スルホ基、-C(=O)YR¹、COOH、-C(=O)YR¹SO₃H、R⁸は水素原子又はメチル基、R⁹は水素原子又は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、R¹⁰～R¹²は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基でR¹⁰～R¹²のうち少なくとも2つはフッ素原子あるいはトリフルオロメチル基、R¹³は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基である。また、Xは水素原子、フッ素原子、Yは-O-、-NH-であり、aは0～2、bは1～8、cは2～5の整数、mとnの比はm:n=1:9～9:1である。)

【請求項2】 フッ素含有有機酸又はそのアミン塩を少なくとも1種以上含有してなることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【請求項3】 フォトレジスト膜上に請求項1又は2記載の反射防止膜材料を水に溶解して塗布することにより反射防止膜層を形成し、上記レジスト層を露光した後にアルカリ水溶液により反射防止膜層を除去すると同時にレジスト層の現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 フォトレジスト膜上に請求項1又は2記載の反射防止膜材料を水に溶解して塗布することにより反射防止膜層を形成し、上記レジスト層を露光した後に

(3)で示される水に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】

… (1)

… (2)

… (3)

水により反射防止膜層を除去し、次いでアルカリ水溶液によりレジスト層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の製造などにおいて、特にフォトリソグラフィーのパターン形成時に使用されるフォトレジスト層形成に際し、フォトレジスト層上に反射防止膜層を積層し、フォトレジスト層内で照射光と基板からの反射光が干渉するために生じるパターン寸法精度の低下及びフォトレジスト層表面における酸の失活によるレジストパターン形状の劣化を防ぎ、微細加工を可能にし得る反射防止膜材料及びレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.3～0.4μmの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。また、一括にパターン転写することができるため、電子線リソグラフィーよりもスルートップの点で有利であり、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されている。

【0004】ところが、遠紫外線光、特にKrfエキシマレーザーのような単色光を用いると、基板材料のシリコンもしくはその他の材料で反射率が高いため、透明性の高いフォトレジスト層の場合、入射光と基板からの反射光の干渉作用が生じる。この干渉作用が、レジスト層の膜厚に対してパターン寸法を変動させるため、パターン寸法の精度を低下させてしまう。特に基板に凹凸がある場合、段差部分でレジスト層の膜厚が大きく変わるので光の干渉の影響を受け、レジスト層の寸法精度が低下してしまい、正確なサイズにパターン加工できなくなる。さらに、合わせ露光のためのアライメントマークの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるといった問題も生じる。

【0005】また、化学增幅型レジスト材料は、遠紫外線、電子線、X線リソグラフィーを行なった際、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、ポジ型レジスト材料の場合を例に採ると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が大きくなるという問題[PED(Post Exposure Delay)と呼ぶ]がある。これはレジスト表面の溶解性が低下するためと考えられ、実用に供する場合の大きな欠点となっている。このため、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御性を損ねるのである[W. Hinsberg, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535-546(1993). / T. Kumada, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993). / 畠中他, 1994年春期応用物理学会関連予行集, p567, 29p, MB-2参照]。

【0006】化学增幅型レジスト材料において、PEDの問題の原因是、環境依存性、即ち空気中の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。ポジ型レジスト層の場合、露光により発生したレジスト表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応して失活するため、PEBまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加し、酸不安定基の分解が起こりにくくなる。そのため表面の難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となってしまうのである。

【0007】そこで、基板表面の凹凸によって生じる上記問題点を解決したパターン形成法として、多層レジスト法(特開昭51-10775号公報等)、レジスト下層に反射防止膜を形成するARC法(特開昭59-93448号公報等)、レジスト上層に反射防止膜を形成するARCOR法(特開昭62-62520号、62521号公報等)などが提案されている。

【0008】しかし、多層レジスト法は、レジスト層を2層又は3層形成した後、パターン転写を行うことによ

ってマスクとなるレジストパターンを形成する方法なので、工程数が多くなり生産性が悪くなる一方、中間層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題点がある。

【0009】また、ARC法は、レジスト層の下部に形成した反射防止膜をエッチングする方法であるため、寸法精度の低下が大きく、エッチング工程が増えるため生産性も悪くなるという問題がある。

【0010】これに対し、ARCOR法は、レジスト層の上部に反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、簡便かつ微細で、寸法精度及び合わせ精度が高いレジストパターンを形成することができる方法である。

【0011】即ち、特開昭62-62520号公報の場合では、反射防止膜としてパーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン等のパーフルオロアルキル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることによって、レジスト層-反射防止膜界面における反射光を大幅に低減させ、このことによってレジスト像のパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/3に抑えるものである。

【0012】しかしながら、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことから塗布膜厚を制御するためにフロン等のフッ素系の希釈液で希釈しなければならず、上記パーフルオロアルキル化合物を含む反射防止膜を除去する際に再度フロン等を用いる。ここで、フロンは下層レジストとの相互混和(インターミキシング)を引き起こさないものの、環境保護の観点から現在その使用が問題となっている。更に、工程数が増え、非常に高価な溶剤を使用するため工業的に不経済であるといった問題も有している。

【0013】また、特開昭62-62521号公報の場合では、反射防止膜材料として水溶性である多糖類を用いることによって、レジスト層-反射防止膜界面でのインターミキシングを起こすことなく、更に反射防止膜の除去を現像工程と共にできるのでプロセス的にも問題がなくしかも簡便であるというものである。

【0014】しかしながら、上記多糖類は上記パーフルオロアルキル化合物に比べ屈折率が低くないためにパターン寸法の変動量がレジスト単層に比べ2/3しか抑えることができず、満足できるものではない。

【0015】更に、特開平5-188598号公報記載の方法は、反射防止膜材料として水又は水性アルカリ溶液中に可溶性若しくは分散性であるフィルム形成性ポリマー・バインダーと水又は水性アルカリ溶液中に可溶性若しくは分散性である低屈折率のフルオロカーボン化合物との2成分系で構成され、ジアゾナフタキノン化合物を用いた汎用レジストの反射防止膜材料として効果を発揮しているが、ここで用いられているフルオロカーボン化合物が全てアンモニウム塩を有していることから、化学

増幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記P E Dの問題を解決することができない。

【0016】そこで、特開平6-118630号公報記載の方法では、反射防止膜材料として水溶性膜形成成分が固体分中90重量%以上とプロトン発生物質が固体分中10重量%以下で構成されているが、上記特開昭62-62521号公報の欠点と同様に、屈折率が低くないために化学増幅型レジストの反射防止膜材料としての機能に欠け、しかもプロトン発生物質の例として挙げられている水溶性の無機酸や分子量の小さい有機酸を固体分中10重量%以上加えると酸の供給過剰によるパターンプロファイルの劣化が起こり、更にプロトン発生物質の例として挙げられているアンモニウム弱酸塩により化学増幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記P E Dの問題を解決することができない。

【0017】また、特開平6-148896号公報記載の方法は、反射防止膜材料としてポリビニルピロリドン単独重合体とフッ素含有有機酸アンモニウム塩で構成され、しかも汎用レジストのみの実施しかしておらず、特開平5-188598号公報の欠点と同様に上記化学増幅型レジスト材料のP E Dの問題を解決するものではない。更にポリビニルピロリドン単独重合体であることか

ら、疎水性を有するユニットがないためにレジスト膜上での成膜性が悪く、屈折率も高いという欠点を有している。

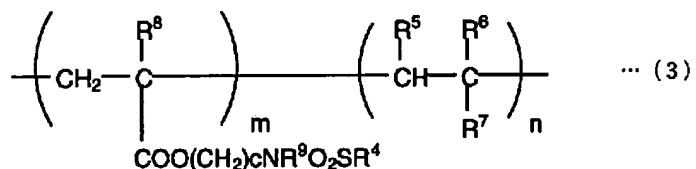
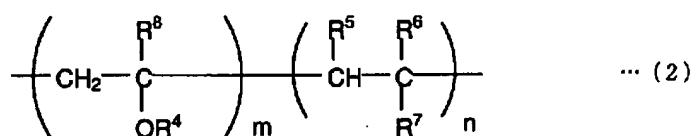
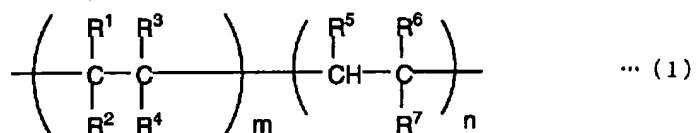
【0018】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成し、安価で、環境に安全な反射防止膜材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、フロンのような溶剤を用いないで水に容易に溶解可能で低屈折率の下記一般式(1)～(3)で示されるフッ素原子を有するビニルモノマーとカルボキシル基、スルホ基といった親水性基を有するビニルモノマーとの共重合体よりなるフッ素樹脂を反射防止膜材料に用いることにより、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/2以下に抑えることができることを知見した。

【0020】

【化2】



(式中、R¹、R²はそれぞれ水素原子又はフッ素原子、R³は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、R⁴は-(CH₂)_a(CF₂)_bX又は- $\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、R⁵は水素原子、メチル基、カルボキシル基、R⁶は水素原子、メチル基、カルボキシル基、-CH₂COOH、R⁷はカルボキシル基、スルホ基、-C(=O)YR¹³COOH、-C(=O)YR¹³SO₃H、R⁸は水素原子又はメチル基、R⁹は水素原子又は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、R¹⁰～R¹²は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基でR¹⁰～R¹²のうち少

なくとも2つはフッ素原子あるいはトリフルオロメチル基、R¹³は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基である。また、Xは水素原子、フッ素原子、Yは-O-、-NH-であり、aは0～2、bは1～8、cは2～5の整数、mとnの比はm:n=1:9～9:1である。)

【0021】また、上記一般式(1)～(3)のフッ素系樹脂にフッ素含有有機酸又はフッ素含有有機酸のアミン塩を少なくとも1種以上加えることにより更に屈折率を下げることができ、かつ、上記一般式(1)～(3)で示されるフッ素系樹脂のスルホ基及び/又はフッ素含

有有機酸により空気中の塩基中の塩基性化合物をトラップしてPEDの問題を解決することができる。

【0022】ここで、フッ素含有有機酸のアミン塩は、例えばスルホ基のような強酸基を有するフッ素系樹脂と組み合わせることによりレジスト表面の酸を失活させることなく、保護膜の屈折率を下げることができる。しかもこれらは分子量が大きいためにレジスト層中に拡散しにくく、パターンプロファイルのレジスト層の劣化の問題を解決し得る化学增幅型レジスト上層の保護膜としても有用であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0023】即ち、上記式(1)～(3)で示される共重合体からなるフッ素系樹脂を用いて膜形成をした場合、低屈折率(屈折率；約1.50以下)となり、この膜をレジスト層の上層とすると光の反射率を大幅に低減することができるので、レジスト像の寸法精度を向上させることができると、レジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/2以下に抑えることができる。

【0024】また、一般的なフッ素系樹脂は撓水性を有し、フロンのような特殊な溶媒にしか溶解しないのに対して、上記式(1)～(3)で示されるフッ素系樹脂は、カルボキシル基、スルホ基といった親水性基を有するため水に容易に溶解する。従って、反射防止膜形成を

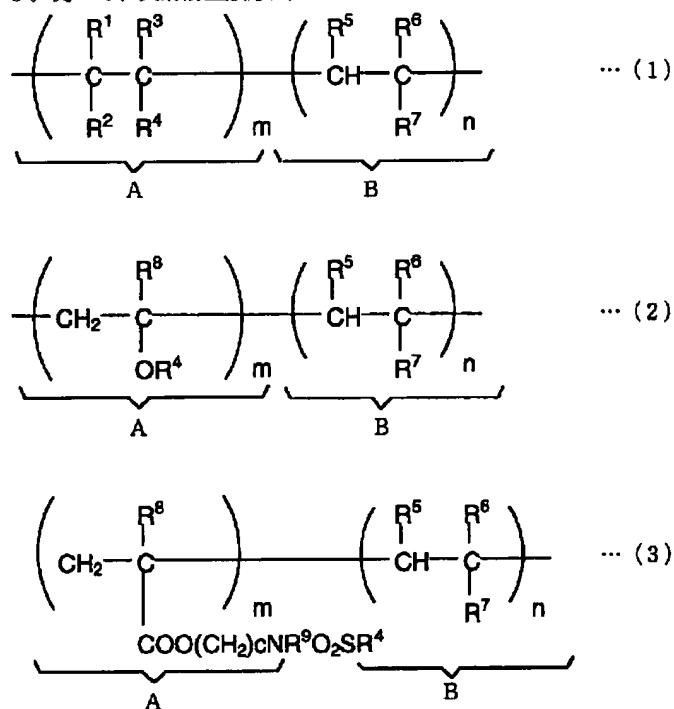
安全かつ安価な水で容易に行うことができ、しかも反射防止膜の除去に際しても水を用いて容易かつ完全に行うことができる。更に、上記式(1)～(3)で示される樹脂は、レジスト層の現像に用いられるアルカリ水溶液にも容易に溶解するため、アルカリ水溶液によるレジスト層の現像と反射防止膜層の除去を同時に行うことが可能であり、パターン形成工程を短縮することができる。

【0025】従って、本発明の反射防止膜材料は、これをフォトレジスト層上に積層して反射防止膜層を形成することにより、フォトレジスト層表面における酸の失活によるレジストパターン形状の劣化を防ぐことができ、しかもレジスト層-反射防止膜界面でのインターミキシングを起こすことがなく、プロセス工程も問題なく、環境に安全であるものである。

【0026】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明は、基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、下記一般式(1)～(3)で示される水に可溶なフッ素系樹脂を主成分とする反射防止膜材料を提供するものである。

【0027】

【化3】

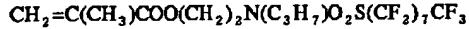
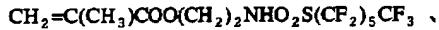
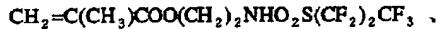
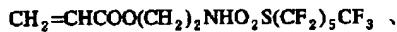
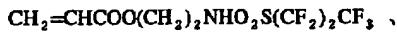
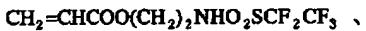
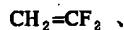
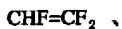
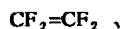


(式中、R¹、R²はそれぞれ水素原子又はフッ素原子、R³は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、R⁴は-(CH₂)_a(CF₂)_bX又は-_aR¹₀R¹₁R¹₂、R⁵は水素原子、メチル基、カルボキシル基、R⁶は水素原子、メチル基、カルボキシル基、-CH₂COOH、R⁷はカルボキシル

基、スルホ基、-C(=O)YR¹₃COOH、-C(=O)YR¹₃SO₃H、R⁸は水素原子又はメチル基、R⁹は水素原子又は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、R¹₀～R¹₂は水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基でR¹₀～R¹₂のうち少なくとも2つはフッ素原子あるいはトリフルオロメチル

基、R¹～R³は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基である。また、Xは水素原子、フッ素原子、Yは-O-、-NH-であり、aは0～2、bは1～8、cは2～5の整数、mとnの比はm:n=1:9～9:1である。)

【0028】上記式(1)～(3)のフッ素系樹脂は、



【0030】一方、Bユニットモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられ、フッ素原子含有ユニットAと親水性ユニットBとの存在比を示すmとnの比は1:9～9:1である。

【0029】ここで、上記式(1)～(3)のフッ素系樹脂の屈折率は、2.48 nmの波長光で1以上1.5以下であることが望ましく、そのためには共重合体に占めるフッ素原子の重量は30重量%以上であることが望ましく、更に水及びアルカリ水溶液に可溶となるには30～60重量%が望ましいため、この範囲になるようにmとnの比を調整することが好ましい。

【0030】また、フッ素原子含有ユニットAの炭素数、フッ素数が多くなるほど疎水性の性質が強くなるために水及びアルカリ水溶液に可溶となるにはnが大きいことが望ましい。例えばR⁴がテトラフルオロプロピル基の場合では、m:n=8:2～6:4の範囲が溶解性、屈折率両方の面で最適であるのに対して、R⁴がヘ

上記Aの屈折率を低下させるフッ素原子含有ユニットと上記Bの水及びアルカリ水溶液に溶解するための親水性ユニットからなり、Aユニットモノマーとしては下記のものが挙げることができる。

【0029】

【化4】



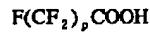
アタデカフルオロデシル基の場合では、m:n=7:3～5:5の範囲が最適となる。いずれの場合もmの比率が上記範囲を超えると水及びアルカリ水溶液に不溶または難溶となる場合があり、mの比率が上記範囲未満であると十分に低い屈折率が得られない場合がある。また、AユニットモノマーとしてCH₂=C(CH₃)COO(CH₂)₂NHO₂S(CF₂)₂CF₃のような分子内に極性基であるスルホンアミド基があるモノマーを用いた場合、水溶性が高まり上記の組成よりもmが若干多くても水及びアルカリ水溶液に可溶である。

【0031】本発明の反射防止膜材料の主成分である上記(1)～(3)のフッ素系樹脂は、フッ素原子含有ビニルモノマーとカルボキシル基、スルホ基を有するビニルモノマーとの一般的なラジカル重合の方法等を用いて容易に合成することができる。

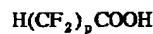
【0032】上記式(1)～(3)のフッ素系樹脂は、その数平均分子量が1,000～1,000,000であることが好ましく、特に2,000～20,000とするとより好適である。数平均分子量が1,000未満

であると成膜性が悪くなる場合があり、1,000,000を越えるとフッ素系樹脂の溶解性が低下し、水に可溶なフッ素系樹脂を得るのが困難になる場合がある。

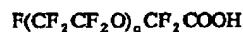
【0033】本発明においては、上述したように、更にフッ素含有有機酸及びそのアミン塩の少なくとも1種を



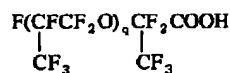
… (4)



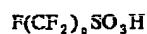
… (5)



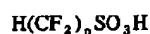
… (6)



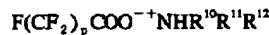
… (7)



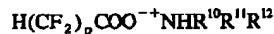
… (8)



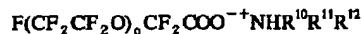
… (9)



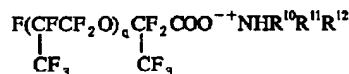
… (10)



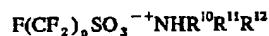
… (11)



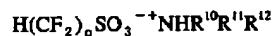
… (12)



… (13)



… (14)



… (15)

(式中、pは4～15の整数、qは1～10の整数である。R¹⁰～R¹²は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。また、R¹⁰～R¹²は互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0035】本発明において、フッ素系樹脂及びフッ素含有有機酸又はそのアミン塩からなる固体分の配合量は、水溶性層の膜厚を300～3,000Å(0.03～0.3μm)に設定するために、全体の1～30重量%、特に2～15重量%が望ましい。固体分の配合量が1重量%に満たないと膜厚が300Åより薄くなり、反射防止効果及びPED保護効果が得られなくなる場合があり、30重量%を越えると膜厚が3,000Åより厚くなり、剥離工程時の負担が大きくなり好ましくない。

配合することが好ましい。かかる有機酸やそのアミン塩としては下記のものを挙げができる。

【0034】

【化5】

… (4)

… (5)

… (6)

… (7)

… (8)

… (9)

… (10)

… (11)

… (12)

… (13)

… (14)

… (15)

【0036】更に、本発明の水溶性膜材料は、フッ素系樹脂を固体分中40～100重量%、好ましくは60～100重量%、フッ素含有有機酸又はそのアミン塩を固体分中0～60重量%、好ましくは0～50重量%、更に好ましくは10～40重量%含有してなる混合水溶液である。フッ素系樹脂が40重量%に満たないと相溶性及び成膜性が悪くなる場合がある。フッ素系有機酸は反射防止膜の248nmでの屈折率を1.5以下にするのに必要な量だけ添加すればよく、フッ素含有水溶性ポリマーの屈折率が1.5以下である場合は添加しなくてもよい。

【0037】なお、本発明の反射防止膜材料は化学增幅型レジスト材料の反射防止膜として又は保護膜として機能するが、ジアゾナフトキノン化合物等を用いた汎用レ

ジスト層の反射防止膜としても使用することができる。
【0038】本発明の反射防止膜材料を用いたレジストパターンを形成するには、公知の方法を採用することができ、例えば図1に示すリソグラフィー工程により行うことができる。まず、ケイ素ウエハー等の基板1上にスピンドルコート等の方法でフォトレジスト層2を形成し、このフォトレジスト層2の上に本発明の反射防止膜材料をスピンドルコート等の方法で塗布して反射防止膜層3を形成し、反射防止膜層3に波長190～500nmの紫外線もしくはエキシマレーザー4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図1(c)においてA部分を露光し、アルカリ現像液を用いて反射防止膜層の除去及び現像を同時に行う方法によりレジストパターン5を形成することができる。なお、露光後、水を用いて反射防止膜層3を除去した後、アルカリ水溶液を用いて現像を行うこともできるが、この方法は、レジストパターン形成の工程が煩雑になるため、レジストパターン形成方法としてはアルカリ水溶液を用いて反射防止膜の除去及び現像を同時に行う方法がより好ましい。

【0039】この場合、反射防止膜層3は、300～2,000Åの厚さ、特に248nmの露光光の場合420Å、1270Å程度の厚さに形成することが好ましい。

【0040】図1に示した例においてはフォトレジスト層2としてポジ型レジストを用いたのでB部分がレジストパターンとして残るが、フォトレジストとしては所定波長の光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すものであればポジ型、ネガ型のいずれも使用することができる。

【0041】ここで、本発明の反射防止膜材料による反射防止膜の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I₀が空気-レジスト層界面でかなりの反射(I_{r1})が起こり、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基板界面で反射(I_{r2})し、この反射光I_{r2}がレジスト層-空気界面で再度反射(I_{r3})することが繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0042】これに対し、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の反射防止膜層3を形成することにより、入射光I₀の空気-反射防止膜層界面での反射光I_{r4}、反射防止膜層-レジスト界面での反射光I_{r5}を低減し得る。このように、反射光I_{r4}、I_{r5}を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また反射光I_{r6}とI_{r7}は光の位相が逆であるので互いに弱め合い、レジスト層2内の光多重干渉が抑制される。

【0043】即ち、反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると、反射防止膜の屈折率n'を \sqrt{n} 、その膜厚をλ/4n'の奇数倍に近付けるほど、この反射防止の反射率(振幅

比)は低減する。

【0044】従って、例えば化学增幅レジスト材料として、波長248nmでの屈折率が約1.78であるポリヒドロキシスチレン系の材料と同じ波長での屈折率が約1.43である本発明の反射防止膜材料を用いて、波長248nmのKrFエキシマレーザーによってパターン形成すると約430Åの奇数倍が反射防止膜の最適膜厚となる。かかる場合において上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に発揮されるものである。

【0045】

【発明の効果】本発明の反射防止膜材料は、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量を低減する反射防止膜を形成する材料として又は保護膜材料として有用である。

【0046】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0047】[合成例1] ポリ(フッ化ビニリデン-*c*o-2-アクリラミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(樹脂1)の合成

オートクレーブに2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸20.7g及び溶媒としてメタノール250g、触媒としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンオート2.4g加えた。およそ15分間よく攪拌しながら乾燥窒素をバーリングさせ、脱気を行った後、系を密閉した。フッ化ビニリデン約60gを系に添加し、よく攪拌しながら80℃に加熱して、6～7時間重合を行った。次に、十分に反応系を冷却して重合を停止した後、得られた反応溶液をヘキサン中に注ぎ込み、樹脂を単離した。更に、再沈殿、洗浄を繰り返して精製し、ポリ(フッ化ビニリデン-*c*o-2-アクリラミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)78.0gを得た。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、元素分析で確認した。フッ化ビニリデンと2-アクリラミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の組成比はおよそ9:1であった。

【0048】[合成例2] ポリ(フッ化ビニリデン-*c*o-アクリル酸)(樹脂2)の合成

重合するモノマーとして2-アクリラミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の代わりにアクリル酸7.2gを使用したほかは合成例1と同様の方法で共重合を行い、ポリ(フッ化ビニリデン-*c*o-アクリル酸)65.2gを合成した。フッ化ビニリデンとアクリル酸の組成比はおよそ9:1であった。

【0049】[合成例3] ポリ(1H,1H-ヘプタフルオロオブチルビニルエーテル-*c*o-2-アクリラミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(樹脂3)の合成

オートクレーブに1H, 1H-ヘptaフルオロブチルビニルエーテル226.0g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸82.9g及び溶媒としてメタノール300g、触媒としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3.2g加えた。およそ15分間よく攪拌しながら乾燥窒素をバーリングさせ、脱気を行った後、系を密閉した。よく攪拌しながら系を80°Cに加熱して、6~7時間重合を行った。次に、合成法1と同様の方法でポリマーを単離、精製し、ポリ(1H, 1H-ヘptaフルオロブチルビニルエーテル-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)170.5gを得た。1H, 1H-ヘptaフルオロブチルビニルエーテルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の組成比はおよそ5:5であった。

【0050】【合成例4】ポリ(N-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)（樹脂4）の合成

重合するモノマーとしてN-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド179.1g、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸41.5g及び溶媒としてメタノール660g、触媒としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート6.6gを使用したほかは合成例3と同様の方法で共重合を行い、ポリN-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)219.5gを合成した。N-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミドと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の組成比はおよそ6:4であった。

【0051】【実施例1】反射防止膜材料として、合成例1で合成した樹脂1の3.0%水溶液を用い、図1に示すリソグラフィー工程に従ってレジストパターンを形成した。まず、ケイ素ウエハー等からなる基板1にSE PR-X04（信越化学工業（株）社製、ポジ型レジスト）をスピンドル後アリベーク（100°C、90秒）を行いレジスト層2を形成し（図1(a)）、次にレジスト層2上に上記反射防止膜材料をスピンドルコートして反射防止層3を膜厚420Åもしくは1,270Åで形成し（図1(b)）、縮小投影法によりA部分に選択的に248nmのKrFエキシマレーザー光4を露光した（図1(c)）。このウエハーを所定時間放置した後、熱処理を行った（90°C、90秒）。次に、アルカリ現像液を用いて反射防止膜層の除去及び現像を同時にを行い、レジストパターン5を形成した（図1(d)）。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてインターミキシングを起こすことなく、フォトレジスト単層リソグラフィーではレジスト膜厚の変動にと

もなう約900Åあった0.30μmのライン寸法バラツキを約400Åで低減することができた。また、レジストパターン形状は露光からPEBまでの時間にかかわらず良好で、表面難溶層の形成といったレジストパターン形状の劣化は観察されなかった。

【0052】【実施例2】反射防止膜材料として、合成例2で合成した樹脂2の3.0%水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0053】【実施例3】反射防止膜材料として、合成例3で合成した樹脂3の3.0%水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0054】【実施例4】反射防止膜材料として、合成例4で合成した樹脂4の3.0%水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0055】【実施例5】反射防止膜材料として、ポリ(テトラフルオロエチレン-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)（組成比8:2）60重量%、EF-101（（株）三菱マテリアル社製、Perfluoroctanesulfonic acid）40重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてインターミキシングを起こすことなく、フォトレジスト単層リソグラフィーではレジスト膜厚の変動にともなう約900Åあった0.30μmのライン寸法バラツキを約300Åで低減することができた。また、レジストパターン形状は露光からPEBまでの時間にかかわらず良好で、表面難溶層の形成といったレジストパターン形状の劣化は観察されなかった。

【0056】【実施例6】反射防止膜材料として、ポリ(1H, 1H-ヘptaフルオロブチルビニルエーテル-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)（組成比4:6）60重量%、EF-101を40重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0057】【実施例7】反射防止膜材料として、ポリ(N-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)（組成比4:6）60重量%、EF-101を40重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0058】【実施例8】反射防止膜として、ポリ(N-(β-アクリロキシエチル)パーフルオロオクタンス

ルホンアミド-*c o*-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (組成比4:6) 60重量%、C-5800 ((株)ダイキンファインケミカル研究所製、9H-Hexadecafluorononanic acid) 40重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。
 【0059】[実施例9] 反射防止膜として、ポリ(N-(β -アクリロキシエチル) パーフルオロオクタヌルホンアミド-*c o*-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (組成比4:6) 60重量%、FC-93 ((株)住友3M社製、Ammonium perfluoroctanesulfonate) 40重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液

を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜材料を用いたリソグラフィー工程を説明する断面図である。

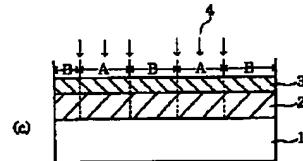
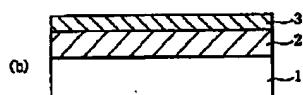
【図2】反射防止膜を形成しないレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【図3】本発明の反射防止膜材料を用いたレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

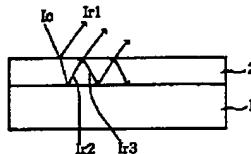
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フォトレジスト層
- 3 反射防止膜層

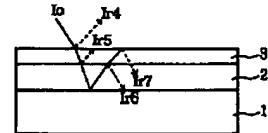
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 傑信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内